

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98147

(43)公開日 平成 5 年(1993) 4 月20日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 71/12

L Q P

9167-4 J

// (C 0 8 L 71/12

9: 00

25: 04

53: 00)

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平3-257515

(22)出願日

平成 3 年(1991)10月 4 日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72)発明者 岡田 研一

千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖 5 番 1 旭化成
工業株式会社内

(72)発明者 井部 定雄

千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖 5 番 1 旭化成
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 変成ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理された変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、

(B) 1, 4-シス結合を50%以上有しかつ1, 2-ビニル結合が10%以下であるハイス共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂、(C) スチレン系樹脂、(D) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理されたスチレン系ポリマーブロックとオレフィン系エラストマーブロックとより成る変性ブロック共重合体樹脂、の(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分より成るポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【効果】 本発明の組成物は、優れた耐衝撃性、熱安定性と、優れた成形加工性、塗装密着性等の二次加工性を併せ持つ大型成形用材料に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理された変性ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～90重量部、

(B) 1, 4-シス結合を50%以上有し、且つ1, 2-ビニル結合が10%以下であるハイス共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂90～10重量部、

(C) スチレン系樹脂0～80重量部、

(D) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理されたスチレン系ポリマーブロックとオレフィン系エラストマーブロックとより成る変性ブロック共重合体樹脂0～20重量部、の(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分より成る成形加工性、熱安定性、耐衝撃性、塗装密着性の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた耐衝撃性、熱安定性と、優れた成形加工性、塗装密着性等の二次加工性を併せ持つポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関する。更に詳しくはポリフェニレンエーテル系樹脂として不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理された変性ポリフェニレンエーテル系樹脂を用い、1, 4-シス結合を50%以上有し、且つ1, 2-ビニル結合が10%以下であるハイス共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂で補強することにより、上記特性の優れた特に大型成形用途に適したポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル樹脂は耐熱性、電気特性、耐酸、耐アルカリ性等に優れ、しかも低比重、低吸水性である等の優れた特性を有する樹脂であるが、一方流動性が低いため熔融成形加工が難しく、且つ衝撃強度が低いため若干脆いという欠点も有している。そして、これらの欠点を同時に改良するためにポリブタジエン成分を含む耐衝撃性ポリスチレンを配合する技術が開発され、米国特許3383435号明細書に開示されている。しかし、1, 2-ビニル結合の持つ化学的不安定性に基づく、酸化劣化等による物性変化が大きく、熔融成形、熱暴露あるいは光暴露等による物性の低下を回避することは非常に困難であった。一方、二重結合をほとんど含まない、水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体で補強する技術が、例えば、特開昭50-71742号公報に開示されているが、この技術でも熱安定性は優れたものの、耐衝撃性スチレン系樹脂のゴム粒子内にスチレン系重合体の分散粒子を含まないため、ゴム効率が低く、耐衝撃性を改良するためには多量のゴム成分を添加する必要がある。しかも水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体とポリフェニレンエーテル樹脂との親和性が必ずしも十分でないため、

しばしば成形品に剥離が生じていた。加えてブタジエンブロック中の1, 4-ブタジエン成分の水添率が高くなるほど、ゴム成分のガラス転移点が上昇するため、かかる技術だけでは十分な低温衝撃性を得ることはできないのである。さらに、最近、成形品の大型化、塗装密着などの二次加工性の要求が高まっており、従来のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物では二次加工性、特に塗装密着性が不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ポリフェニレンエーテル系樹脂に成形加工性及び耐衝撃性を付与するに際し、上記した問題点が解決された熔融加工工程または熱暴露などの加熱によって物性低下が起らず、しかも従来の樹脂組成物に比べ耐衝撃性、塗装密着性等のバランスが優れ特に大型成形に適したポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂を共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂によって補強する場合に、ポリフェニレンエーテル系樹脂として、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理された変性ポリフェニレンエーテル系樹脂を用いることにより、優れた成形性、塗装密着性を達成できることを見出し、共役ジエン系ゴム成分中の1, 2-ビニルの結合量が多くなると酸化劣化が促進され、物性低下をもたらすことを見出し、物性バランスを保つための適切な1, 4-シス結合量及び1, 2-ビニル結合量が存在することを見出した。更に、必要に応じて不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理されたスチレン系ポリマーブロックとオレフィン系エラストマーブロックとから成る変性ブロック共重合体を添加することにより効果が更に向上することを見出して本発明を完成した。

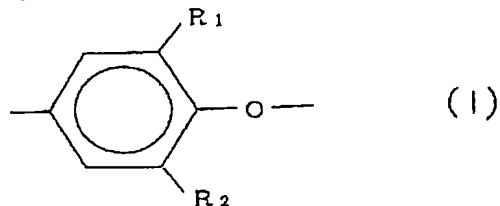
【0005】すなわち、本発明は、(A) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理された変性ポリフェニレンエーテル系樹脂10～90重量部、(B) 1, 4-シス結合を50%以上有し、且つ1, 2-ビニル結合が10%以下であるハイス共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂90～10重量部、(C) スチレン系樹脂0～80重量部、(D) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理されたスチレン系ポリマーブロックとオレフィン系エラストマーブロックとより成る変性ブロック共重合体樹脂0～20重量部、の(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分より成る成形加工性、熱安定性、耐衝撃性、塗装密着性の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供するのである。

【0006】本発明の組成物の(A)成分である変性ポリフェニレンエーテル系樹脂とは、下記のポリフェニレンエーテル系樹脂を、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理した変性ポリフェニレンエーテル系樹脂で

ある。本発明で用いるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、一般式(1)及び(2)

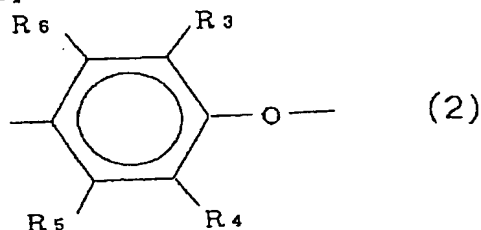
【0007】

【化1】



【0008】

【化2】



【0009】(式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6は炭素1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、R5、R6は同時に水素ではない)を繰り返し単位とし、構成単位が一般式

(1)及び(2)からなる単独重合体、あるいは共重合体が使用できる。ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

【0010】ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

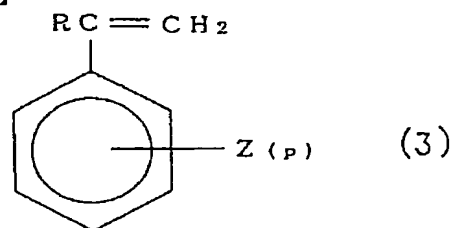
【0011】本発明に用いるハイス共役ジエン系ゴムは、1,4-シス結合を少なくとも50重量%以上、1,2-ビニル結合を10重量%以下とする必要がある。このゴムは既知の方法例えば、次の不均質系触媒

で、無機支持体に吸着したクロム化合物、又は有機金属化合物(例えばトリアルキルアルミニウム)と遷移金属化合物(例えばハロゲンニド、特に塩化チタン、ヨウ化チタンまたはリチウムハロゲンニド)との反応生成物を含む触媒を用い、不活性化水素溶液中でブタジエンを立体的規則性重合によって製造される。好ましいポリブタジエンにおいては、1,4-シス結合含有率はポリブタジエンの85重量%より大であり、特に好ましいポリブタジエンは1,4-シス結合含有率が95重量%より大なるものである。

【0012】本発明に用いるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物及びゴム質重合体を挙げることができる。スチレン系化合物とは、一般式(3)

【0013】

【化3】



【0014】(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0～5の整数である)で表される化合物を意味する。これらの具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メタクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等、不飽和ニトリル化合物類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物と共に使用される。また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。

【0015】本発明において、ハイス共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂の含有量は90～100重量部の範囲より選ばれることが好ましい。含有量が90重量部を超える場合にはポリフェニレンエーテル系樹脂を必要量添加できず、100重量部未満の場合にはハイス共役ジエン系ゴムを十分に含有させることが出来ないため、耐衝撃性及び耐環境亀裂性を十分に改良できず好ましくない。

【0016】本発明において、スチレン系樹脂は熱変形温度及び成形加工性を調節するために用いられ、ハイス共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂によって目的が達成されれば添加しなくてもよいが、必要に

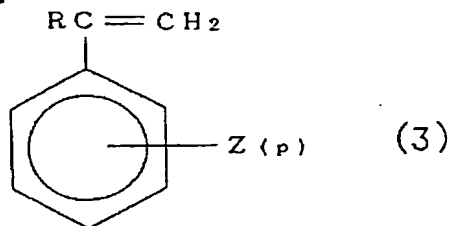
よっては80重量部まで添加できる。80重量部を超える場合には、ポリフェニレンエーテル系樹脂及びハイス共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を必要量添加できないため好ましくない。

【0017】本発明の耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法は限定されるものではなく、当業者に良く知られている塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれを用いても良い。本発明の組成物の(D)成分である変性ブロック共重合体樹脂は、かかるブロック共重合体を不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性処理した変性ブロック共重合体樹脂である。

【0018】本発明に言う(D)成分の原料であるブロック共重合体とは、少なくとも1個のスチレン系ポリマーブロックと少なくとも1個のオレフィン系エラストマーブロックとより成るブロック共重合体である。本発明に言うスチレン系ポリマーブロックとは具体的には一般式(3)

【0019】

【化4】



【0020】(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0~5の整数である)で表される化合物から誘導されるポリマーまたは共重合体ブロックである。本発明に言うオレフィン系エラストマーブロックとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のモノオレフィンあるいはブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジオレフィン、1,4-ヘキサジエン、ノルボルネン誘導体等の非共役ジオレフィンのうちから選ばれた1種以上のオレフィン化合物が重合あるいは共重合した形態を有する重合体ブロックであり、しかも該ブロックの不飽和度は20%以下である。したがって、オレフィン系エラストマーブロックの構成モノマーとして上記のジオレフィン類を用いた場合には、該ブロック部分の不飽和度が20%を超えない程度まで水添等により不飽和度を減らす処置が施されていなければならない。又、オレフィン系エラストマーブロックにはスチレン系化合物がランダムに共重合されてもよい。(A)成分、(D)成分の変性化合物を得る方法は限定されないが、最も有用な方法は、元のポリマーと不飽和カルボン酸またはその誘導体と必要に応じ有機過酸化物の存在下に熔融混練する方法である。(A)成分、(D)成分を別々につくことも有用であるが、ポリフェニレンエーテル系樹脂とブロッ

ク共重合体共存下、同時に変性処理するのもまた有用な手段である。さらに、変性量をコントロールするために未変性の元のポリマーを本発明の効果を損なわない範囲で最終組成物に添加してもよい。

【0021】本発明で用いられる不飽和カルボン酸またはその誘導体の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミドなど、アクリル酸、メタクリル酸等及びこれらモノカルボン酸のエステル、アミド等が挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合しても使用できる。これらの中では不飽和ジカルボン酸またはその誘導体が好ましく、とりわけ無水マレイン酸が好ましい。

【0022】本発明に用いられるラジカル開始剤は、ビニル化合物の重合触媒として通常用いられる有機あるいは無機のラジカル発生剤である。これらのうち好ましいのは有機過酸化物である。具体例としては、第3ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジ第3ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、第3ブチルパーオキシベンゾエート、 α 、 α' -アゾビスイソブチルニトリル、第3ブチルパーオキシラウレート等が挙げられる。

【0023】変性ポリフェニレンエーテル系樹脂に含まれるカルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位の量、即ち、不飽和カルボン酸またはその誘導体の付加量は本発明において使用する変性ポリフェニレンエーテル系樹脂全体の平均値として、ポリフェニレンエーテル系樹脂100重量部あたり0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。カルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位が0.05重量部未満では、未変性ポリフェニレンエーテルに比して改良効果はほとんど認められず、10重量部を超えても、それ以下の場合に比してその改良効果が顕著でない。

【0024】変性ブロック共重合体に含まれるカルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位の量、即ち、不飽和カルボン酸またはその誘導体の付加量は本発明において使用する変性ブロック共重合体全体の平均値として、ブロック共重合体100重量部あたり0.05~10重量部、好ましくは0.2~5重量部である。カルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位が0.05重量部未満では、未変性ブロック共重合体に比して改良効果はほとんど認められず、10重量部を超えても、それ以下の場合に比してその改良効果が顕著でない。またカルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位の量が0.05重量部を超える場合は、未変性の

ブロック共重合体の併用が可能であり、併用できる量はカルボン酸基またはその誘導体基を含有する分子単位の量が変性及び未変性のブロック共重合体の合計に対し、0.05重量部以上であり、且つ未変性ブロック共重合体の量が変性ブロック共重合体の量を上回らないことが好ましい。

【0025】本発明において、(A)成分の変性ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量は10～90重量部の範囲が好ましい。含有量が10重量部未満の場合には、変性ポリフェニレンエーテル系樹脂による改良効果が十分発揮されないため好ましくなく、90重量部を超える場合、成形加工性あるいは耐衝撃性スチレン系樹脂を添加することが出来なくなるため好ましくない。

【0026】(C)成分は、主として組成物の加工性及び熱変形温度の調節のために用いられる。該成分の量が80重量部を超えると、ポリフェニレンエーテル系樹脂の持つ特性を大きく損なうため好ましくない。(D)成分は、耐衝撃性及び耐油性を更に改良するのに有用である。しかし、該成分の量が20重量部を超えると、剛性の極端な低下が生ずるため好ましくない。

【0027】本発明の組成物には他の添加剤、例えば、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。安定剤としては、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、アルカノールアミン類、酸アミド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化物、金属酸化物類の中から単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【0028】難燃剤としては、芳香族リン酸エステル、赤燐、芳香族ハロゲン化合物、三酸化アンチモン等が特に有効である。本発明を構成する各成分を混合する方法はいかなる方法でもよい。例えば、押出機、加熱ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等を使用することが出来る。

【0029】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に示すが、本発明は以下の例に限定されるものではない。以下、%及び部は、夫々重量%及び重量部を表す。なお、以下の実施例及び比較例において用いた耐衝撃性スチレン系樹脂は次に述べる製造方法によって調製したものである。また、実施例及び比較例で用いた耐衝撃性スチレン系樹脂とこれを調製するに際して用いた共役ジエン系ゴム及びハイス共役ジエン系ゴムは表2に示す通りのものである。

【0030】製造例1：耐衝撃性スチレン系樹脂の製造
〔(B)成分、表1に対応〕、

実施例で用いる耐衝撃性スチレン系樹脂は、塊状重合法によって製造した。代表例を次に述べる。1,4-シス結合94%、1,2-ビニル結合3%、1,4-トラン

ス結合3%であり、5%スチレン溶液粘度が65センチポイズであるハイスポリブタジエン10部をスチレン90部とエチルベンゼン8部に溶解し、更にスチレンに対して0.05部のベンゾイルパーオキサイドと0.01部の α -メチルスチレン2量体を添加し、80℃で4時間、110℃で4時間、150℃で4時間、攪拌下に重合を行った。更に230℃前後で30分間加熱処理を行い、その後、未反応スチレン及びエチルベンゼンの真空除去を行い、耐衝撃性スチレン系樹脂を得た。得られた耐衝撃性スチレン系樹脂中のポリブタジエンの含有量は11%であり、ポリスチレンの分散粒子を含んだ状態での部分水添ポリブタジエンの平均粒子径は2.7 μ であった。

【0031】製造例2：変性ポリフェニレンエーテル樹脂の調製〔(A)成分〕、
極限粘度0.50（クロロホルム中、30℃にて測定）のポリ（2,6-ジメチルー1,4-フェニレン）エーテル（PPE）100部に対して、ポリスチレン50部、無水マレイン酸2部、パーブチルD.O.5部を均一に混合した後、押出機を用い、窒素雰囲気下で300℃にて熔融混練しマレイン化反応を行い、変性ポリフェニレンエーテル樹脂混合物を得た。ナトリウムメチラートによる滴定によって求めたポリフェニレンエーテル樹脂100部に対する無水マレイン酸の付加量は0.8部であった。

【0032】実施例において、組成物中の成分に対する無水マレイン酸の付加量は次のように測定した。組成物を38℃にてジクロロメタンに溶解した後これを濾過し、次いで、溶液部分を-5℃にて24時間放置し、変性ポリフェニレンエーテル系樹脂を析出させ、これを濾過し、該樹脂を分離した。次に、濾液をメタノールに滴下し、ポリスチレンを再沈澱させ濾過し、これを分離した。各成分に対する無水マレイン酸の付加量はナトリウムメチラートによる滴定によって測定した。

【0033】尚、ポリスチレンに対する無水マレイン酸の付加は認められなかった。

製造例3：変性ブロック共重合体樹脂の調製〔(D)成分〕、

スチレン系ポリマーブロックとオレフィン系エラストマーブロックとより成るブロック共重合体100部に対して、無水マレイン酸2部、パーブチルD（日本油脂社製）0.5部を均一に混合した後、押出機を用い260℃にて熔融混練しマレイン化反応を行い、変性ブロック共重合体混合物を得た。ナトリウムメチラートによる滴定によって求めた変性ブロック共重合体樹脂のブロック共重合体に対する無水マレイン酸の付加量は1.0～1.2部であった。

【0034】製造例4：ポリフェニレンエーテルとブロック共重合体の同時変性体の調製〔同時変性による(A)成分と(D)成分〕、

極限粘度0.50(クロロホルム中、30℃にて測定)のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(PPE)50部に対して、スチレン系ポリマーブロックとオレフィン系エラストマーブロックとよりなるブロック共重合体17部、ポリスチレン33部、無水マレイン酸0.5部、パーブチルDO.25部を均一に混合した後、押出機を用い、窒素雰囲気下で300℃にて熔融混練し、マレイン化反応を行い、変性ポリフェニレンエーテル樹脂混合物を得た。ナトリウムメチラートによる滴定によって求めたポリフェニレンエーテル樹脂100部に対する無水マレイン酸の付加量は0.2部であった。

【0035】実施例において、組成物中の成分に対する無水マレイン酸の付加量は次のように測定した。組成物を38℃にてジクロロメタンに溶解した後これを濾過し、次いで、溶液部分を-5℃にて24時間放置し、変性ポリフェニレンエーテル樹脂を析出させ、これを濾過し、該樹脂を分離した。次に、濾液をメタノールに滴下しポリスチレンを再沈澱させ濾過し、これを分離した。各成分に対する無水マレイン酸の付加量はナトリウムメチラートによる滴定によって測定した。

【0036】尚、ポリスチレンに対する無水マレイン酸の付加は認められなかった。変性ブロック共重合体樹脂のブロック共重合体に対する無水マレイン酸の付加量は0.8~1.2部であった。次に樹脂組成物の物性測定評価方法について説明する。

(1) 熔融指数

JIS K 7210に準拠

温度: 250℃, 荷重: 10Kg

射出成形機(東芝機械株式会社製、IS80C、シリンダー温度280℃または290℃)で試験片を作成し、以下の(2)~(5)を測定した。

【0037】(2) 熱変形温度

ASTM D648, 荷重: 18.6Kg/cm²

(3) アイゾット衝撃強さ

ASTM D256, ノッチ有り

温度: 23℃

(4) 成形安定性

射出成形温度280℃(または290℃)で成形した成形品のアイゾット衝撃強さに対する310℃(または320℃)で10分間(または15分間)シリンダー内で滞留させた後、成形した成形品のアイゾット衝撃強さの保持率から判定した。

【0038】射出成形機(東芝機械株式会社製、IS80C、シリンダー温度290℃)で75×75×3mm試験片を作成し、以下の(7)~(8)を測定した。

(5) 塗装密着

市販のウレタン系塗料で塗装後、基盤目試験を実施し、全基盤目(100個)中の剥離した基盤目の数により下記ランクをつけた。

【0039】

◎: 剥離数が 0

○: 剥離数が 1~10

△: 剥離数が 11~20

×: 剥離数が 21~100

【0040】

【実施例1】製造例2で作成した変性ポリフェニレンエーテル系樹脂35部、表1のNo.1の耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPSと略称する)54部、製造例3で作成した変性ブロック共重合体樹脂(無水マレイン酸付加量1.0部)11部及びスミライザーBHT(住友化学製のヒンダードフェノール)1部とを、押出機を用いて280℃の温度にて熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。

【0041】

【実施例2】製造例2で作成した変性ポリフェニレンエーテル系樹脂7部、極限粘度0.50(クロロホルム中、30℃にて測定)のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(以下PPEと略称する)28部、表1のNo.1の耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPSと略称する)54部、製造例3で作成した変性ブロック共重合体樹脂(無水マレイン酸付加量1.0部)11部及びスミライザーBHT(住友化学製のヒンダードフェノール)1部とを、押出機を用いて280℃の温度にて熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。

【0042】

【実施例3】製造例4で作成したポリフェニレンエーテルとブロック共重合体の同時変性体46部、表1のNo.1の耐衝撃性ポリスチレン(以下HIPSと略称する)54部及びスミライザーBHT(住友化学製のヒンダードフェノール)1部とを、押出機を用いて280℃の温度にて熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。

【0043】

【比較例1】極限粘度0.50(クロロホルム中、30℃にて測定)のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(以下PPEと略称する)を実施例1の変性ポリフェニレンエーテル系樹脂の代わりに用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

【0044】

【比較例2】表1のNo.1のHIPSに替えて、表1のNo.2のHIPSを用いた以外は比較例1を繰り返して樹脂組成物を得た。結果を表2に示す。

【0045】

【実施例4】製造例2で作成した変性ポリフェニレンエーテル系樹脂45部、表1のNo.1のHIPS55部及びスミライザーBHT(住友化学製のヒンダードフェノール)1部とを、押出機を用いて280℃の温度にて

溶融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表 3 に示す。

【0046】

【実施例 5】製造例 2 で作成した変性ポリフェニレンエーテル系樹脂 9 部、極限粘度 0.50 (クロロホルム中、30℃にて測定) のポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル (以下 PPE と略称する) 36 部、表 1 の No. 1 の HIPS 55 部及びスミライザ-BHT (住友化学製のヒンダードフェノール) 1 部とを、押出機を用いて 280℃の温度にて溶融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表 3 に示す。

【0047】

【比較例 3】実施例 3 で使用した変性ポリフェニレンエーテル系樹脂の代わりに極限粘度 0.50 (クロロホルム中、30℃にて測定) の PPE を用いた以外は実施例 3 を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表 3 に示す。

【0048】

【比較例 4】表 1 の No. 1 の HIPS に替えて、表 1 の No. 2 の HIPS を用いた以外は比較例 3 を繰り返して樹脂組成物を得た。結果を表 3 に示す。

【0049】

【表 1】

耐衝撃性スチレン系樹脂 No.			1	2
共役ジエン系ゴム種			ポリブタジーン	ポリブタジーン
ゴ ム	5%SV		65	65
	1,2-ビニル (%)		3	13
	1,4-シス (%)		94	34
	構造トランス (%)		3	53
耐衝撃性	スチレン化合物		スチレン	スチレン
スチレン	ゴ ム 量 (%)		11	11
系樹脂	平均粒子径 (μ)		2.7	2.8

【0050】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
溶融指数 (g/10min.)	13	8	12	6	6
熱変形温度 (°C)	115	115	115	115	115
アイソット 衝撃強さ (kgcm/cm)	27	29	30	28	23
成形安定性 (%)	78	78	79	78	72
塗装密着性	◎	◎	◎	△	△

射出成形温度 290℃、成形安定性は 320℃で 15 分間滞留。

【0051】

【表 3】

	実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4
溶融指数 (g/10min.)	11	7	5	5
熱変形温度 (°C)	120	120	120	120
アイソット 衝撃強さ (kgcm/cm)	13	15	14	12
成形安定性 (%)	60	60	60	50
塗装密着性	◎	◎	△	△

射出成形温度 280℃、成形安定性は 310℃で 10 分間滞留。

【0052】

【発明の効果】本発明の組成物は溶融加工工程または熱暴露などの加熱によって物性低下が起こらず、しかも従

来の樹脂組成物に比べ耐衝撃性、塗装密着性等のバランスが優れ、特に大型成形に適した産業上有用なものである。